

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018908

International filing date: 17 December 2004 (17.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-038807
Filing date: 16 February 2004 (16.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

22.12.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日 2004年 2月16日
Date of Application:

出願番号 特願2004-038807
Application Number:

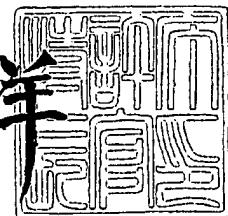
[ST. 10/C]: [JP2004-038807]

出願人 日本電気株式会社
Applicant(s):

2004年11月30日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 33703984
【提出日】 平成16年 2月16日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 H01M 4/60
 H01M 10/40

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内
【氏名】 中原 謙太郎

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内
【氏名】 入山 次郎

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内
【氏名】 岩佐 繁之

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内
【氏名】 須黒 雅博

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7番 1号 日本電気株式会社内
【氏名】 佐藤 正春

【特許出願人】
【識別番号】 000004237
【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】
【識別番号】 100123788
【弁理士】
【氏名又は名称】 宮崎 昭夫
【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】
【識別番号】 100088328
【弁理士】
【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】
【識別番号】 100106297
【弁理士】
【氏名又は名称】 伊藤 克博

【選任した代理人】
【識別番号】 100106138
【弁理士】
【氏名又は名称】 石橋 政幸

【国等の委託研究の成果に係る記載事項】 平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構 「エネルギー使用合理化技術戦略的開発／エネルギー使用合理化技術実用化開発／バックアップ用高出力有機ラジカル電池の研究開発」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける出願

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 201087
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

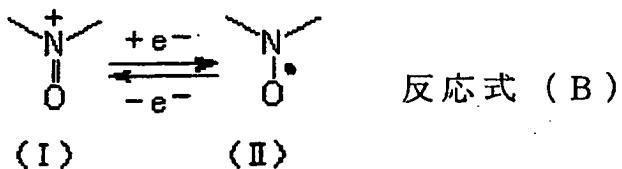
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0304683

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

酸化状態において下記化学式(I)で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において下記化学式(II)で示されニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル高分子を正極中に含有し、その2つの状態間で電子の授受を行う下記反応式(B)で示される反応を正極の電極反応として用いる蓄電デバイスにおいて、負極活物質としてリチウムもしくはリチウム合金負極を利用し、かつ、前記正極と前記負極とが直接接していることを特徴とする蓄電デバイス。

【化1】



【請求項2】

前記負極活物質として、リチウムースズ系の合金もしくはリチウムシリコン系の合金を用いることを特徴とする請求項1記載の蓄電デバイス。

【請求項3】

正極用集電体として、炭素を主成分とする導電補助層をアルミニウム電極上に一体化形成した正極用集電体を用いることを特徴とする請求項1または2に記載の蓄電デバイス。

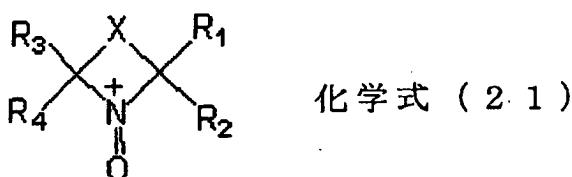
【請求項4】

正極用集電体として、カーボンペーパーを用いることを特徴とする請求項1または2に記載の蓄電デバイス。

【請求項5】

前記ニトロキシル高分子が、酸化状態において下記化学式(2.1)で示される環状ニトロキシル構造を含む高分子化合物であることを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の蓄電デバイス。

【化2】

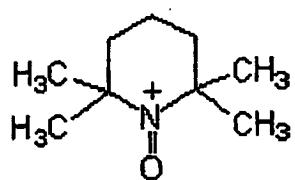


〔化学式(2.1)中、R₁～R₄はそれぞれ独立にアルキル基を表し、Xは化学式(2.1)が5～7員環を形成するような2価の基を表す。ただしXが、ポリマーの側鎖もしくは主鎖の一部を構成している。〕

【請求項6】

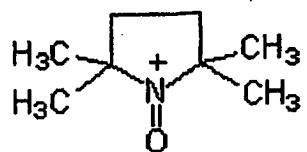
前記ニトロキシル高分子は、酸化状態において、下記化学式(2.2)で示される2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシルカチオン、下記化学式(2.3)で示される2,2,5,5-テトラメチルピロリジノキシルカチオン、および下記化学式(2.4)で示される2,2,5,5-テトラメチルピロリノキシルカチオンからなる群より選ばれる少なくとも一つの環状ニトロキシル構造の環状構造を形成する元素に結合する少なくとも1つの水素を取った残基を側鎖に含む高分子化合物であることを特徴とする請求項5記載の蓄電デバイス。

【化3】



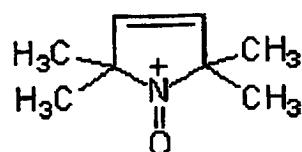
化学式 (22)

【化4】



化学式 (23)

【化5】



化学式 (24)

【書類名】明細書

【発明の名称】蓄電デバイス

【技術分野】

【0001】

本発明は、サイクル特性に優れた蓄電デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

正極活物質として、ニトロキシル高分子を利用する蓄電デバイスが提案されている。例えば、特許文献1の図1に記載されている従来の蓄電デバイスでは、ニトロキシル高分子を活物質とする正極を、セパレータを挟んで負極と対峙させて蓄電デバイスを構築している。

【特許文献1】特開2002-304996号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

しかしながら、この特許文献1に開示された蓄電デバイスの負極として、リチウムもしくはリチウム合金負極を利用した蓄電デバイスには、充放電サイクルを繰り返すにつれて容量が大幅に減少していくという問題点がある。この原因是、蓄電デバイスの充電時に、リチウムもしくはリチウム合金負極表面において、リチウムがデンドライト状に析出し、放電に寄与できないデッドリチウムが生成してしまうことに起因する。本発明の目的は、負極活物質としてリチウムもしくはリチウム合金、正極活物質としてニトロキシル高分子を用いる蓄電デバイスにおいて、サイクル特性に優れた蓄電デバイスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

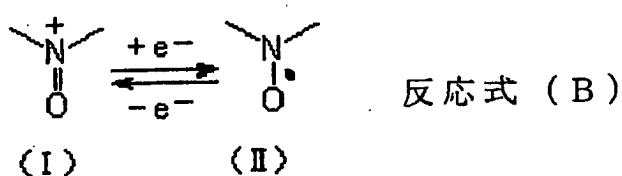
【0004】

【発明の特徴】

本発明の蓄電デバイスは、酸化状態において下記化学式(I)で示されるニトロキシルカチオン部分構造をとり、還元状態において下記化学式(II)で示されニトロキシルラジカル部分構造をとるニトロキシル高分子を正極中に含有し、その2つの状態間で電子の授受を行う下記反応式(B)で示される反応を正極の電極反応として用いる蓄電デバイスにおいて、負極活物質としてリチウムもしくはリチウム合金を利用し、かつ、前記正極と前記負極とが直接接觸していることを特徴としている。

【0005】

【化1】



【0006】

【作用】

リチウムもしくはリチウム合金負極と接したニトロキシル高分子が、リチウムもしくはリチウム合金負極表面で触媒効果を示すことにより、負極表面でのデンドライト成長が抑制され、蓄電デバイスのサイクル特性が向上する。

【発明の効果】

【0007】

本発明の効果は、ニトロキシル高分子とリチウムもしくはリチウム合金負極表面とを直接接觸させることによって、サイクル特性に優れた蓄電デバイスを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

[構造]

次に、本発明の実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0009】

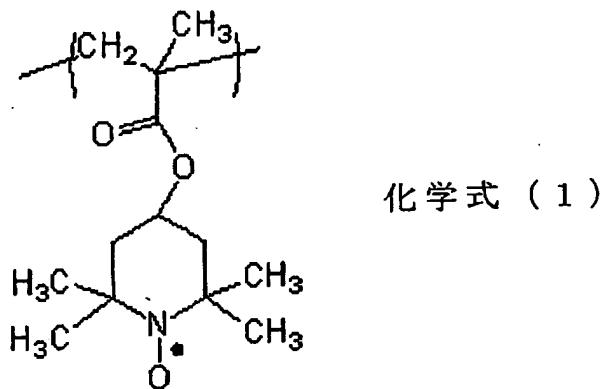
図1を参照すると、本発明の第1の実施の形態として蓄電デバイスの概観図が示されている。

【0010】

本発明による蓄電デバイスは、例えば図1に示すような構成を有している。図1に示された蓄電デバイスはリチウムもしくはリチウム合金からなる負極3と、正極活物質として利用するニトロキシル高分子を含む正極4とが、直接接触していることを特徴としている。第1の実施の形態における蓄電デバイスはコイン型の形状を有している。第1の実施の形態において正極活物質として利用するニトロキシル高分子としては、下記化学式(1)で示されるポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシメタクリレート)(PTMA)を用いている。第1の実施の形態におけるニトロキシル高分子を含む正極4としては、電解液を含んだPTMA電極を利用している。第1の実施の形態における電解液としては、支持塩として1MのLiPF₆を含む、エチレンカーボネート(EC)およびジイソブチルカーボネート(DEC)の混合溶媒(混合体積比EC/DEC=3/7)を用いている。第1の実施の形態における正極用集電体5としては、炭素を主成分とする導電補助層をアルミニウム電極上に一体化形成したものを用いている。負極用金属集電体1および正極用金属集電体6としては、ステンレス製の金属集電体を用いている。絶縁パッキン2としては、ポリプロピレン製の絶縁パッキンを用いている。

【0011】

【化2】



【0012】

[製法]

次に図1を参照して、第1の実施の形態の製造方法を説明する。

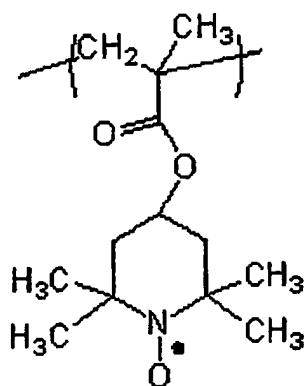
【0013】

還流管を付けた100mLナスフラスコ中に、2,2,6,6-テトラメチルピペリジンメタクリレートモノマー20g(0.089mol)を入れ、乾燥テトラヒドロフラン80mLに溶解させた。そこへ、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.29g(0.00178mol)(モノマー/AIBN=50/1)を加え、アルゴン雰囲気下75~80℃で攪拌した。6時間反応後、室温まで放冷した。ヘキサン中でポリマーを析出させて濾別し、減圧乾燥してポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジンメタクリレート)1.8g(収率90%)を得た。次に、得られたポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジンメタクリレート)1.0gを乾燥ジクロロメタン100mLに溶解させた。ここへm-クロロ過安息香酸15.2g(0.088mol)のジクロロメタン溶液100mLを室温にて攪拌しながら1時間かけて滴下した。さらに6時間攪拌後、沈殿

したm-クロロ安息香酸を濾別して除き、濾液を炭酸ナトリウム水溶液および水で洗浄後、ジクロロメタンを留去した。残った固体分を粉碎し、得られた粉末をジエチルカルボネート（DEC）で洗浄し、減圧下乾燥させて、下記化学式（2）で示されるポリ（2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジノキシメタクリレート）（PTMA）7.2gを得た（收率68.2%、茶褐色粉末）。得られた高分子の構造はIRで確認した。また、GPCにより測定した結果、重量平均分子量M_w=89000、分散度M_w/M_n=3.30という値が得られた。ESRスペクトルにより求めたスピノ濃度は2.26×10²¹sp i n/gであった。これはポリ（2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンメタクリレート）のN-H基が、N-Oラジカルへ90%転化されると仮定した場合のスピノ濃度と一致する。

【0014】

【化3】



化学式（2）

【0015】

小型ホモジナイザ容器に純水20gを測り取り、テフロン（登録商標）粒子およびセルロースからなるバインダー272mgを加えて3分間攪拌し完全に溶解させた。そこにアセチレンブラック2.0gを加え、15分間攪拌してスラリーを得た。得られたスラリーを厚さ20ミクロンのアルミニウム板上に薄く塗布し、100℃で乾燥させて導電補助層を作製した。導電補助層の厚みは10ミクロンであった。このようにして、炭素を主成分とする導電補助層とアルミニウム板とが一体化された正極用集電体が得られた。

【0016】

次に小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式（2）のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。得られた溶液を、炭素を主成分とする導電補助層とアルミニウム板とが一体化された正極用集電体上に薄く塗布し、125℃で乾燥させて電極を作製した。

【0017】

得られた電極板を、真空中80℃で一晩乾燥した後、直径12mmの円形に打ち抜ぬき、蓄電デバイス用電極として成型した。次に、得られた電極を電解液に浸して、ニトロキシル高分子を含む正極中に電解液を染み込ませて、正極用金属集電体上に置いた。電解液としては、1mol/lのLiPF₆電解質塩を含むEC/DEC混合溶液を用いた。次に、電解液を含むニトロキシル高分子電極上に、負極となるリチウム金属板を直接積層し、絶縁パッキンで被覆された負極用金属集電体を重ね合わせた。こうして作られた積層体を、かしめ機によって圧力を加え、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0018】

[発明の他の実施の形態]

上記第1の実施の形態において、コイン型であった蓄電デバイスの形状を、従来公知の形状にすることができる。蓄電デバイス形状の例としては、電極の積層体あるいは巻回体を、金属ケース、樹脂ケース、あるいはラミネートフィルム等によって封止したものが挙げられる。また外観としては、円筒型、角型、コイン型、およびシート型等が挙げられる

【0019】

上記第1の実施の形態において、炭素を主成分とする導電補助層をアルミニウム電極上に一体化形成したものを用いた正極用集電体を、従来公知の正極用集電体に置き換えることができる。従来公知の正極用集電体としては、カーボンペーパーやグラファイト電極等が挙げられる。特に、正極用集電体としてカーボンペーパーを用いた場合には、ニトロキシル高分子を含む正極と正極用集電体との接触面積を増やすことができるという観点から、出力特性の向上が期待できる。本発明におけるカーボンペーパーとは、繊維状炭素を集積化させて平たく伸ばした材料の総称であり、大きく分けて不織布構造のものと布状構造のものとがある。カーボンペーパーの厚みは、一般に0.03~0.50ミリメートル程度であるが、機械的強度を保つためには0.05ミリメートル以上であることが好ましい。しかしながら、蓄電デバイスのエネルギー密度を高めるといった観点から言えば、カーボンペーパーの厚みは薄い方がよく、0.25ミリメートル以下であることが好ましい。カーボンペーパーの空隙率は、一般に50~90%程度であるが、正極との接触面積を大きくすると言う観点から70%以上であることが好ましい。カーボンペーパーの室温における電気抵抗率は、蓄電デバイスの内部抵抗を小さくすると言う観点から、厚み方向で300mΩ·cm以下、面方向で30mΩ·cm以下であることが好ましい。

【0020】

また、上記第1の実施の形態において、塗布形成された導電補助層を、蒸着法により形成された導電補助層で構成することができる。炭素材料を主成分とする導電補助層を蒸着法により形成した場合は、導電補助層をアルミニウム電極上に薄く塗布形成することができるので、蓄電デバイスのエネルギー密度を高めることができるという相乗的な効果を奏ずる。本発明における導電補助層とは、正極活性物質であるニトロキシル高分子とアルミニウムとの電荷移動を補助するための層であり、炭素材料を主成分としている。本発明における主成分とは、層全体の重量に占める成分の重量が50%を超える成分であるという意味である。活性炭やグラファイト、カーボンブラック、ファーネスブラック、アモルファス炭素等が挙げられる。

【0021】

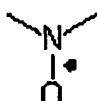
また、本発明において、上記のような正極用集電体を用いない構成とすることもできる。

【0022】

上記第1の実施の形態において、正極活性物質であるPTMAを、従来公知のニトロキシル高分子で構成することができる。本発明におけるニトロキシル高分子とは、代表的構造として下記化学式(3)で示されるような、ニトロキシル構造を有する高分子化合物の総称であるが、ニトロキシル構造は、下記反応式(A)で示されるように、電子の授受により化学式(I)~(III)の状態を取りうる。

【0023】

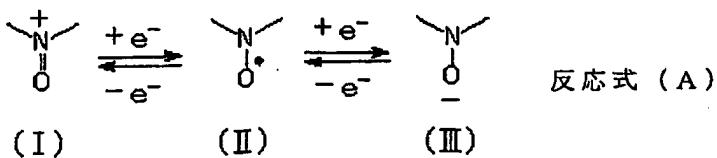
【化4】



化学式(3)

【0024】

【化5】



【0025】

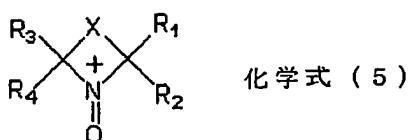
本発明における蓄電デバイスは、化学式(I)と(II)の間の反応を正極の電極反応として用い、それに伴う電子の蓄積と放出により蓄電効果を機能させるものである。ここで蓄電デバイスとは、少なくとも正極と負極を有し、電気化学的に蓄えられたエネルギーを電力の形で取り出すことのできるデバイスである。蓄電デバイスにおいて正極とは、酸化還元電位が高い電極のことであり、負極とは逆に酸化還元電位が低い方の電極のことである。

【0026】

本発明において、酸化状態におけるニトロキシル構造としては下記化学式(5)で示される環状ニトロキシル構造が好ましい。還元状態においては、化学式(5)のニトロキシル部分が式(II)のニトロキシラジカル構造となっている。R₁～R₄は、それぞれ独立にアルキル基を表し、特に直鎖状のアルキル基が好ましい。また、ラジカルの安定性の点で炭素数は1～4のアルキル基が好ましく、特にメチル基が好ましい。基Xにおいて環員を構成する原子は、炭素、酸素、窒素、および硫黄からなる群より選ばれる。基Xとしては化学式(5)が5～7員環を形成するような2価の基を表し、具体的には、-CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂-、-CH₂CH₂CH₂CH₂-、-CH=CH-、-CH=C(H)CH₂-、-CH=C(H)CH₂CH₂-、-CH₂CH=CHCH₂-が挙げられ、その中で、隣接しない-CH₂-は、-O-、-NH-または-S-によって置き換えられていてもよく、-CH=は-N=によって置き換えられていてもよい。また、環を構成する原子に結合した水素原子は、アルキル基、ハロゲン原子、=O等により置換されていてもよい。

【0027】

【化6】

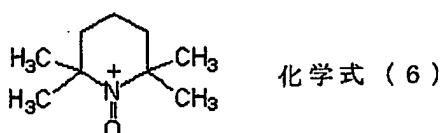


【0028】

特に好ましい環状ニトロキシル構造は酸化状態において、化学式(6)で示される2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシルカチオン、化学式(7)で示される2,2,5,5-テトラメチルピロリジノキシルカチオン、および化学式(8)で示される2,2,5,5-テトラメチルピロリノキシルカチオンからなる群より選ばれるものである。

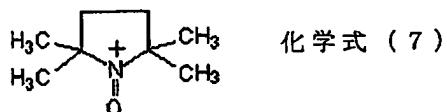
【0029】

【化7】



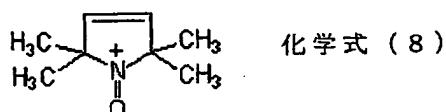
【0030】

【化8】



【0031】

【化9】

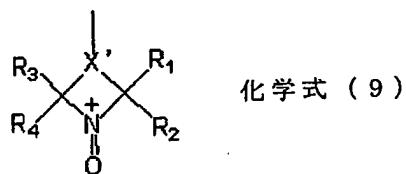


【0032】

ただし、本発明において、上記の化学式(5)で示される環状ニトロキシル構造は、側鎖もしくは主鎖の一部としてポリマーの一部を構成している。すなわち、環状構造を形成する元素に結合する少なくとも1つの水素を取った構造としてポリマーの側鎖もしくは主鎖の一部に存在している。合成等の容易さから側鎖に存在している方が好ましい。側鎖に存在するときは、下記化学式(9)に示すように、化学式(5)の基X中の環員を構成する $-CH_2-$ 、 $-CH=$ または $-NH-$ から水素を取った残基 X' によって主鎖ポリマーに結合している。

【0033】

【化10】



【0034】

(式中、R₁～R₄は前記化学式(5)と同義である。)

このとき用いられる主鎖ポリマーとしては特に制限はなく、どのようなものであっても、化学式(9)の環状ニトロキシル構造を有する残基が側鎖に存在していればよい。具体的には、次に挙げるポリマーに、化学式(9)の残基が付加したもの、またはポリマーの一部の原子または基が、化学式(9)の残基によって置換されたものを挙げることができる。いずれの場合も、化学式(9)の残基が直接ではなく、適當な2価の基を中間に介して結合していてもよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリデセノン、ポリドデセン、ポリヘプテン、ポリイソブテン、ポリオクタデセン等のポリアルキレン系ポリマー；ポリブタジエン、ポリクロロプロレン、ポリイソブレン、ポリイソブテン等のジエン系ポリマー；ポリ(メタ)アクリル酸；ポリ(メタ)アクリロニトリル；ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリメチル(メタ)アクリルアミド、ポリジメチル(メタ)アクリルアミド、ポリイソプロピル(メタ)アクリルアミド等のポリ(メタ)アクリルアミド類ポリマー；ポリメチル(メタ)アクリレート、ポリエチル(メタ)アクリレート、ポリブチル(メタ)アクリレート等のポリアルキル(メタ)アクリレート類；ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系ポリマー；ポリスチレン、ポリブロモスチレン、ポリクロロスチレン、ポリメチルスチレン等のポリスチレン系ポリマー；ポリビニルアセテート、ポリビニルアルコール、ポリ塩化ビニル、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニカルバゾール、ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン等のビニル系ポリマー；ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリブテンオキサイド、ポリオキシメチレン、ポリアセトアルデヒド、ポリメチルビニルエーテル、ポリブロピル

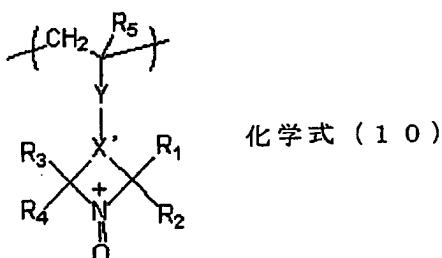
ビニルエーテル、ポリブチルビニルエーテル、ポリベンジルビニルエーテル等のポリエーテル系ポリマー；ポリメチレンスルフィド、ポリエチレンスルフィド、ポリエチレンジスルフィド、ポリプロピレンスルフィド、ポリフェニレンスルフィド、ポリエチレンテトラフルフィド、ポリエチレントリメチレンスルフィド等のポリスルフィド系ポリマー；ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンアジペート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンパラフェニレンジアセテート、ポリエチレンイソブロピリデンジベンゾエート等のポリエステル類；ポリトリメチレンエチレンウレタン等のポリウレタン類；ポリエーテルケトン、ポリアリルエーテルケトン等のポリケトン系ポリマー；ポリオキシソフタロイル等のポリ無水物系ポリマー；ポリエチレンアミン、ポリヘキサメチレンアミン、ポリエチレントリメチレンアミン等のポリアミン系ポリマー；ナイロン、ポリグリシン、ポリアラニン等のポリアミド系ポリマー；ポリアセチルイミノエチレン、ポリベンゾイルイミノエチレン等のポリイミン系ポリマー；ポリエステルイミド、ポリエーテルイミド、ポリベンズイミド、ポリピロメルイミド等のポリイミド系ポリマー；ポリアリレン、ポリアリレンアルキレン、ポリアリレンアルケニレン、ポリフェノール、フェノール樹脂、セルロース、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリベンゾキサン、ポリベンゾキサゾール、オリカルボラン、ポリジベンゾフラン、ポリオキソイソインドリン、ポリフランテトラカルボキシル酸ジイミド、ポリオキサジアゾール、ポリオキシンドール、ポリフタラジン、ポリフタライド、ポリシアヌレート、ポリイソシアヌレート、ポリピペラジン、ポリピペリジン、ポリピラジノキノキサン、ポリピラゾール、ポリピリダジン、ポリピリジン、ポリピロメリチミン、ポリキノン、ポリピロリジン、ポリキノキサリン、ポリトリアジン、ポリトリアゾール等のポリアロマティック系ポリマー；ポリジシロキサン、ポリジメチルシロキサン等のシロキサン系ポリマー；ポリシラン系ポリマー；ポリシラザン系ポリマー；ポリホスファゼン系ポリマー；ポリチアジル系ポリマー；ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアニリン等の共役系ポリマーを挙げることができる。なお、（メタ）アクリルとはメタクリルまたはアクリルを意味する。

【0035】

この中で、主鎖が電気化学的な耐性に優れている点で、ポリアルキレン系ポリマー、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド類ポリマー、ポリアルキル（メタ）アクリレート類、ポリスチレン系ポリマーが好ましい。主鎖とは、高分子化合物中で、最も炭素数の多い炭素鎖のことである。この中でも、酸化状態で下記化学式（10）で示される単位を含むことができるよう、ポリマーが選ばれることが好ましい。

【0036】

【化11】

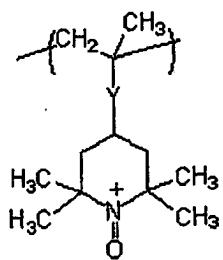


【0037】

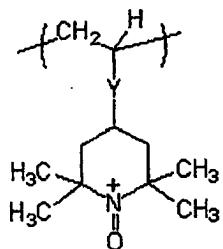
ここで、R₁～R₄は前記化学式（5）と同義である。R₅は、水素またはメチル基である。Yは特に限定はないが、-CO-、-COO-、-CONR₆-、-O-、-S-、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数1～18のアリーレン基、およびこれらの基の2つ以上を結合させた2価の基を挙げることができる。R₆は、炭素数1～18のアルキル基を表す。化学式（10）で表される単位で、特に好ましいものは、次の化学式（11）～（14）で表されるものである。

【0038】

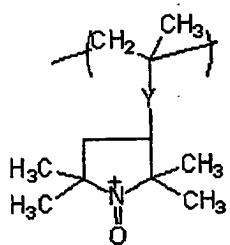
【化12】



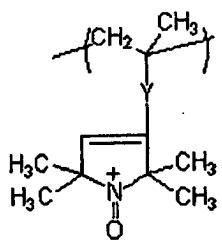
化学式 (11)

【0039】
【化13】

化学式 (12)

【0040】
【化14】

化学式 (13)

【0041】
【化15】

化学式 (14)

【0042】

化学式(11)～(14)において、Yとしては、上記化学式(10)と同義であるが、特に-COO-および-CO NR₆-のいずれかが好ましい。

【0043】

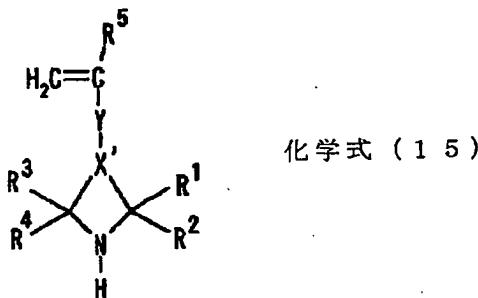
本発明において、化学式(9)の残基が、側鎖のすべてに存在しなくても良い。例えばポリマーを構成する単位のすべてが化学式(10)で示される単位であっても、または一部が化学式(10)で示される単位であってもいずれでもよい。ポリマー中にどの程度含まれるかは、目的、ポリマーの構造、製造方法に異なるが、わずかでも存在していれば良く、通常1重量%以上、特に10重量%以上が好ましい。ポリマー合成に特に制限が無く、またできるだけ大きな蓄電作用を得たい場合には、50重量%以上、特に80重量%以上が好ましい。

【0044】

このようなポリマーを合成するには、例えば下記化学式(15)で示されるモノマーを単独重合またはアルキルアクリレート等の共重合しうるモノマーとの共重合によりポリマーを得た後、-NH一部分を酸化することで、酸化状態において化学式(10)で示される単位を有するポリマーを得ることができる。

【0045】

【化16】



【0046】

また、例えば、メタクリル酸等を重合してベースとなるポリマーを合成した後に、高分子反応により化学式(9)で示される残基（あるいはNOラジカルに酸化される前の-NH-を有する残基）を導入しても良い。

【0047】

本発明におけるニトロキシル高分子の分子量は特に制限はないが、電解質に溶けないだけの分子量を有していることが好ましく、これは電解質中の有機溶媒の種類との組み合わせにより異なる。一般には、重量平均分子量1,000以上であり、好ましくは10,000以上、特に100,000以上である。本発明では、粉体として正極に混合することができる、分子量はいくら大きてもよい。一般的には重量平均分子量5,000,000以下である。また、化学式(9)で示される残基を含むポリマーは、架橋していくもよく、それにより電解質に対する耐久性を向上させることができる。

【0048】

本発明における正極中には、イオン導電性を高めるために、従来公知のポリマー電解質を添加しても良い。従来公知のポリマー電解質としては、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等のフッ化ビニリデン系重合体や、アクリロニトリル-メチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-メチルアクリレート共重合体等のアクリルニトリル系重合体、さらにポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。ただし、本発明では正極と負極とが直接接触するため、例えばアセチレンブラック等の従来公知の導電性付与剤は、正極中にあまり多く含まない方が好ましい。正極における導電性付与剤の含有量は50重量%以下が好ましく、40重量%以下がより好ましく、実質的に全く含まないことが最も好ましい。正極中には必要に応じて従来公知のバインダー等を含んでいても良い。

【0049】

上記第1の実施の形態において、リチウム金属を用いていた負極を、従来公知のリチウム合金負極に置き換えて蓄電デバイスを構成することができる。従来公知のリチウム合金負極としては、例えば、リチウム-アルミニウム合金、リチウムースズ合金、リチウムシリコン合金等が挙げられる。

【0050】

上記第1の実施の形態において、ステンレスを用いていた負極用金属集電体の材質を、従来公知の材質に置き換えて蓄電デバイスを構成することができる。従来公知の負極用金属集電体材質としては、例えば、ニッケルやアルミニウム、銅、金、銀、チタン、アルミニウム合金等の材質が挙げられる。また、形状としては、箔や平板、メッシュ状のものを

用いることができる。

[0 0 5 1]

上記第1の実施の形態において、ステンレスを用いていた正極用金属集電体の材質を、従来公知の材質に置き換えて蓄電デバイスを構成することができる。従来公知の正極用金属集電体材質としては、例えば、ニッケルやアルミニウム、銅、金、銀、チタン、アルミニウム合金等の材質が挙げられる。また、形状としては、箔や平板、メッシュー状のものを用いることができる。また、正極用集電体として、炭素を主成分とする導電補助層をアルミニウム電極上に一体化形成したものを用いた場合、正極用金属集電体を用いずに、正極用集電体に使用したアルミニウムを正極用金属集電体の代わりに使用することもできる。

[0052]

上記第1の実施の形態において、 $1\text{ mol}/1$ の LiPF₆ 電解質塩を含む EC/DEC 混合溶液を使用していた電解質を、従来公知の電解質に置き換えて蓄電デバイスを構成することができる。電解質は、負極3と正極4との間の荷電担体輸送を行うものであり、一般には室温で $10^{-5} \sim 10^{-1}$ S/cm の電解質イオン伝導性を有している。従来公知の電解質としては、例えば電解質塩を溶剤に溶解した電解液を利用することができる。このような溶剤としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶媒、もしくは硫酸水溶液や水などが挙げられる。本発明ではこれらの溶剤を単独もしくは2種類以上混合して用いることもできる。また、電解質塩としては、例えば LiPF₆、LiClO₄、LiBF₄、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂、LiC(CF₃SO₂)₃、LiC(C₂F₅SO₂)₃ 等が挙げられる。

[0053]

なお、本発明においては、正極と負極とが直接接する構成とするため、従来公知のセパレータは用いない。

【实施例】

【0054】

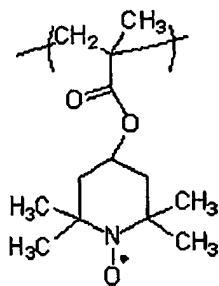
次に具体的な実施例を用いて、実施の形態の製造方法を説明する。

[0055]

と一致する。

【0056】

【化17】



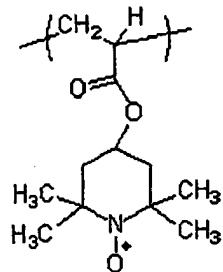
化学式 (16)

【0057】

同様の方法で、下記化学式(17)で示されるポリ(2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシアクリレート) [重量平均分子量Mw=74000、分散度Mw/Mn=2.45、スピノ濃度: $2.23 \times 10^{21} \text{ spin/g}$ (N-H基がN-Oラジカルへ84%転化されると仮定した場合のスピノ濃度と一致)]、化学式(18)で示されるポリ(2,2,5,5-テトラメチルピロリジノキシメタクリレート) [重量平均分子量Mw=52000、分散度Mw/Mn=3.57、スピノ濃度: $1.96 \times 10^{21} \text{ spin/g}$ (N-H基がN-Oラジカルへ74%転化されると仮定した場合のスピノ濃度と一致)]、化学式(19)で示されるポリ(2,2,5,5-テトラメチルピロリノキシメタクリレート) [重量平均分子量Mw=33000、分散度Mw/Mn=4.01、スピノ濃度: $2.09 \times 10^{21} \text{ spin/g}$ (N-H基がN-Oラジカルへ78%転化されると仮定した場合のスピノ濃度と一致)]を合成した。

【0058】

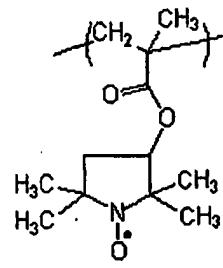
【化18】



化学式 (17)

【0059】

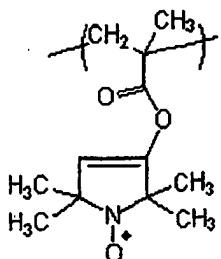
【化19】



化学式 (18)

【0060】

【化20】



【0061】

<実施例1>

小型ホモジナイザ容器に純水20gを測り取り、テフロン（登録商標）粒子およびセルロースからなるバインダー272mgを加えて3分間攪拌し完全に溶解させた。そこにアセチレンブラック2.0gを加え、15分間攪拌してスラリーを得た。得られたスラリーを厚さ20ミクロンのアルミニウム板上に薄く塗布し、100℃で乾燥させて導電補助層を作製した。導電補助層の厚みは10ミクロンであった。このようにして、炭素を主成分とする導電補助層とアルミニウム板とが一体化された正極用集電体が得られた。

【0062】

次に、小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式(16)のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。得られた溶液を、炭素を主成分とする導電補助層とアルミニウム板とが一体化された正極用集電体上に薄く塗布し、125℃で乾燥させて電極を作製した。電極の厚みは50ミクロンであった。

【0063】

得られた電極板を、真空中80℃で一晩乾燥した後、直径12mmの円形に打ち抜ぬき、蓄電デバイス用電極として成型した。次に、得られた電極を電解液に浸して、ニトロキシル高分子を含む正極中に電解液を染み込ませて、正極用金属集電体（ステンレス板）上に置いた。電解液としては、1mol/lのLiPF₆電解質塩を含むEC/DEC混合溶液（混合体積比EC/DEC=3/7）を用いた。次に、電解液を含むニトロキシル高分子電極上に、負極となるリチウム金属板を直接積層し、絶縁パッキン（ポリプロピレン製）で被覆された負極用金属集電体（ステンレス板）を重ね合わせた。こうして作られた積層体を、かしめ機によって圧力を加え、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0064】

<実施例2>

小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式(17)のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。それ以降は、実施例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0065】

<実施例3>

小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式(18)のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。それ以降は、実施例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0066】

<実施例4>

小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式(19)のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。それ以降は、実施例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0067】

<実施例5>

負極としてリチウムースズ合金負極を使用する以外は、実施例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0068】

<実施例6>

負極としてリチウムーシリコン合金負極を使用する以外は、実施例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0069】

<実施例7>

小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式(16)のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。得られた溶液を、厚み110ミクロンのカーボンペーパー(空隙率：80%、室温における電気抵抗率：8.0mΩ・cm(厚み方向)、6.3mΩ・cm(面方向))上に薄く塗布し、125℃で乾燥させて電極を作製した。電極の厚みは50ミクロンであった。それ以降は、実施例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0070】

<比較例1>

小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式(16)のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。得られた溶液を、炭素を主成分とする導電補助層とアルミニウム板とが一体化された正極用集電体上に薄く塗布し、125℃で乾燥させて電極を作製した。電極の厚みは50ミクロンであった。

【0071】

得られた電極板を、真空中80℃で一晩乾燥した後、直径12mmの円形に打ち抜ぬき、蓄電デバイス用電極として成型した。次に、得られた電極を電解液に浸して、ニトロキシル高分子を含む正極中に電解液を染み込ませて、正極用金属集電体(ステンレス板)上に置いた。電解液としては、1mol/1のLiPF6電解質塩を含むEC/DEC混合溶液(混合体積比EC/DEC=3/7)を用いた。次に、電解液を含むニトロキシル高分子電極上に、同じく電解液を含浸させた多孔質フィルムセパレータ(ポリプロピレン製)を重ね、セパレータを挟んで負極となるリチウム金属板を積層し、絶縁パッキン(ポリプロピレン製)で被覆された負極用金属集電体(ステンレス板)を重ね合わせた。こうして作られた積層体を、かしめ機によって圧力を加え、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0072】

<比較例2>

小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式(17)のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。それ以降は、比較例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0073】

<比較例3>

小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式(18)のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。それ以降は、比較例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0074】

<比較例4>

小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式(19)のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。それ以降は、比較例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0075】

<比較例5>

負極としてリチウムースズ合金負極を使用する以外は、比較例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0076】

<比較例6>

負極としてリチウムシリコン合金負極を使用する以外は、比較例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0077】

<比較例7>

小型ホモジナイザ容器にN-メチルピロリドン20gを測り取り、合成した化学式(16)のポリメタクリレート1.0gを加えて5分間攪拌し完全に溶解させた。得られた溶液を、厚み110ミクロンのカーボンペーパー(空隙率：80%、室温における電気抵抗率：80mΩ・cm(厚み方向)、6.3mΩ・cm(面方向))上に薄く塗布し、125℃で乾燥させて電極を作製した。電極の厚みは50ミクロンであった。それ以降は、比較例1と同様の方法で実施し、コイン型蓄電デバイスを得た。

【0078】

本実施例1において作製した蓄電デバイスの開放電位は2.9Vであった。次に、得られた蓄電デバイスに対し、0.113mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した時点で充電を終了した。充電後の蓄電デバイスを分解し、正極を分析するとラジカル濃度の減少が観測され、対応する2,2,6,6-テトラメチルピペリジノキシルカチオンの生成が確認された。このカチオンは電解質アニオン PF_6^- によって安定化されている。

【0079】

同様にして蓄電デバイスを作製し、0.113mAの定電流で充電を行い、電圧が4.0Vまで上昇した直後に放電を行った。放電は、充電時と同じ0.113mAの定電流で行い、電圧が2.5Vに達した時点で放電を終了した。放電時において、3.4V付近に電圧平坦部が認められた。この電圧平坦部は、正極で起こっているニトロキシルカチオンからニトロキシルラジカルに変化する還元反応と、負極で起こっているリチウムメタルのイオン化反応との間の電位差に相当することが分かった。すなわちこれは、本実施例1による蓄電デバイスが、化学電池として動作していることを示す結果である。本実施例1における平均放電電圧は、3.32Vであった。

【0080】

図2に実施例1および比較例1で作製した蓄電デバイスのサイクル特性を示す。図2では、初回の放電容量を100%として容量を表している。実施例1のように、ニトロキシル高分子とリチウム負極表面とが直接接触した蓄電デバイスの方が、比較例1のようにセパレータを介して積層させた蓄電デバイスより、サイクル特性に優れることが分かった。実施例2～7及び比較例2～7についても同様にサイクル特性を評価し、100サイクル後の容量維持率を表1にまとめて示した。

【0081】

【表1】

	100サイクル後の 容量維持率 (%)		100サイクル後の 容量維持率 (%)
実施例1	93	比較例1	24
実施例2	88	比較例2	20
実施例3	81	比較例3	11
実施例4	85	比較例4	1
実施例5	60	比較例5	34
実施例6	58	比較例6	36
実施例7	76	比較例7	21

【0082】

同様にして実施例2～4と比較例2～4とを比較すると、化学式17～19のいずれの

正極活物質においても、ニトロキシル高分子とリチウム負極とを直接接触させることにより、実施例1及び比較例1と同様の傾向が見られ、蓄電デバイスのサイクル特性が向上することが分かった。実施例5および6と比較例5および6とを比較すると、リチウムースズ合金負極およびリチウムシリコン合金負極を用いた場合でも、ニトロキシル高分子とリチウムもしくは負極とを直接接触させることにより、実施例1及び比較例1と同様の傾向が見られ、蓄電デバイスのサイクル特性が向上することが分かった。実施例7と比較例7とを比較すると、正極用集電体としてカーボンペーパーを用いた場合でも、実施例1及び比較例1と同様の傾向が見られ、ニトロキシル高分子とリチウム負極とを直接接触させることにより、蓄電デバイスのサイクル特性が向上することが分かった。

【産業上の利用可能性】

【0083】

本発明による蓄電デバイスは、サイクル特性に優れるので、長寿命を必要とする蓄電デバイスとして利用することができる。本発明の活用例としては、従来、電気二重層キャパシタや鉛蓄電池、ニッケル水素電池、リチウムイオン二次電池等が用いられていた、パソコンやサーバーのバックアップ電源、電気自動車用の補助電源、携帯機器用電源等が挙げられる。

【図面の簡単な説明】

【0084】

【図1】第1の実施の形態に挙げた蓄電デバイスの構成を示す概観図である。

【図2】実施例1および比較例1で作製した蓄電デバイスのサイクル特性を示すグラフである。

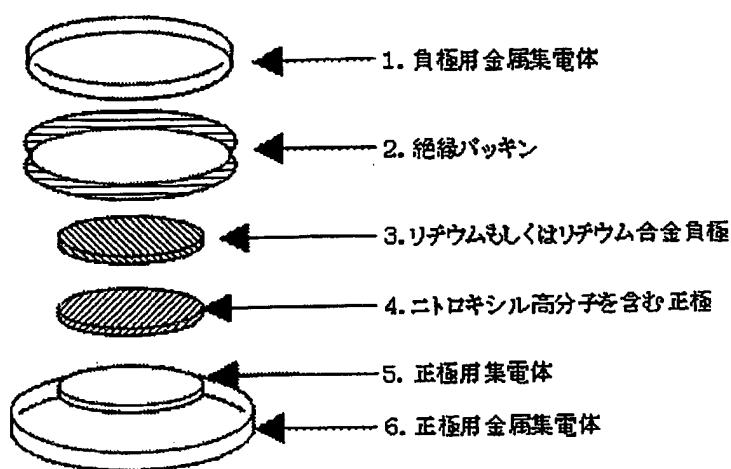
【符号の説明】

【0085】

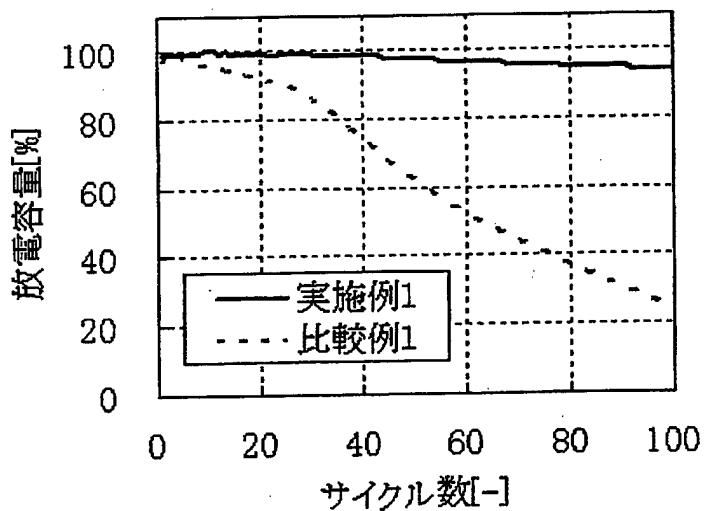
- 1 負極用金属集電体
- 2 絶縁パッキン
- 3 リチウムもしくはリチウム合金負極
- 4 ニトロキシル高分子を含む正極
- 5 正極用集電体
- 6 正極用金属集電体

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】ニトロキシル高分子を含有する正極を用いた蓄電デバイスにおいて、サイクル特性に優れた蓄電デバイスを提供する。

【解決手段】ニトロキシル高分子を含有する正極を用いた蓄電デバイスにおいて、負極活性物質としてリチウムもしくはリチウム合金負極を利用し、かつ、前記正極と前記負極とが直接接触していることを特徴とする蓄電デバイスを用いる。

【選択図】図2

特願 2004-038807

出願人履歴情報

識別番号

[000004237]

1. 変更年月日
[変更理由]
住 所
氏 名

1990年 8月29日
新規登録
東京都港区芝五丁目7番1号
日本電気株式会社

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing (<i>day/month/year</i>) 23 February 2005 (23.02.2005)	To: MIYAZAKI, Teruo 8th Floor, 16th Kowa Bldg., 9-20, Akasaka 1-chome, Minato-ku, Tokyo 1070052 JAPON
Applicant's or agent's file reference NEC04P315	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP04/018908	International filing date (<i>day/month/year</i>) 17 December 2004 (17.12.2004)
International publication date (<i>day/month/year</i>)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 16 February 2004 (16.02.2004)
Applicant NEC CORPORATION et al	

1. By means of this Form, which replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents, the applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to a date of receipt, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. *(If applicable)* The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received by the International Bureau under Rule 17.1(a) or (b). Where, under Rule 17.1(a), the priority document must be submitted by the applicant to the receiving Office or the International Bureau, but the applicant fails to submit the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
3. *(If applicable)* An asterisk (*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a) or the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a) or (b), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
16 February 2004 (16.02.2004)	2004-038807	JP	20 January 2005 (20.01.2005)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Akremi Taieb Facsimile No. +41 22 338 90 90 Telephone No. +41 22 338 9415
Facsimile No. +41 22 740 14 35	